OCT 9 - 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 131 · HEFT 11 u. 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen A. M. Butlerow-Institut zu Kasan

A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure (II. Mitteilung). Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium 337

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

W. Renner: Über die Reaktion zwischen Halogenacetanilid und Phenylhydrazin 342

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Instituts Prag

Hanns John: Chinolinderivate, XXXI. 2-Phenyl-3-amino-chinolin 346

Hanns John: Chinolinderivate, XXXII. 2-Phenyl-3-Halogen-chinoline 354

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen A. M. Butlerow-Institut zu Kasan

B. A. Arbusow: Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure 357

Mitteilung aus dem Organisch-Technischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

H. E. Fierz-David: Die Anthrachinonsulfosäuren 373

K. Lauer: Die Anthrachinonsulfosäuren 375

Berichtigung zu der Arbeit von Ludmila Leder „Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure“ 376

Berichtigung zu Bd. 130 376

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen Butlerow-Institut zu Kasan

Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure

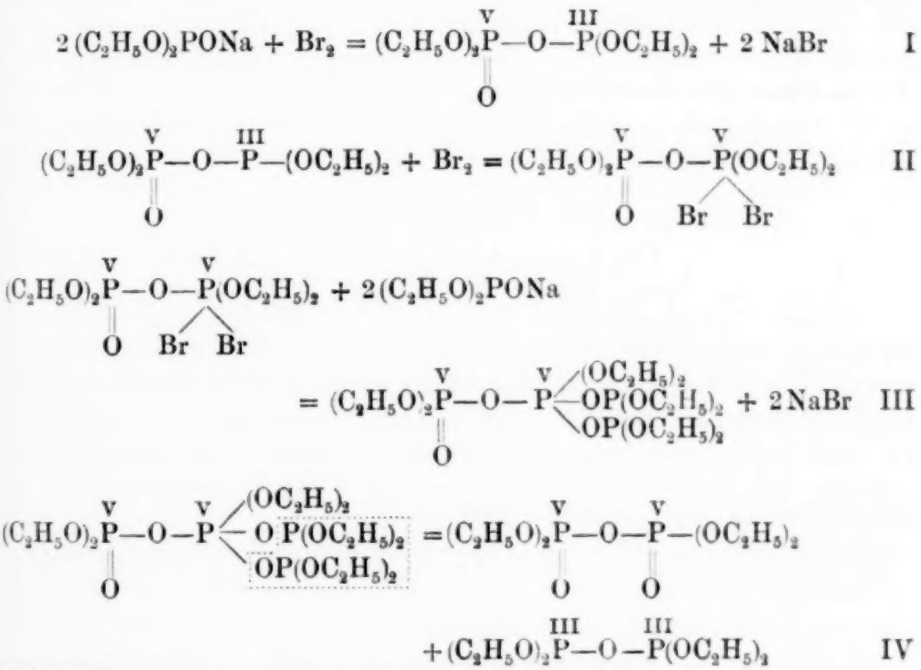
(II. Mitteilung[1])

Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium

Von **A. E. Arbusow** und **B. A. Arbusow**

(Eingegangen am 14. Juli 1931)

Wie aus unserer ersten Mitteilung hervorgeht, verläuft die Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium überaus kompliziert. Unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse läßt sich die Bildung der wichtigsten Reaktionsprodukte durch nachstehendes Schema zur Anschauung bringen:



[1]) I. Mitteilung: Dies. Journ. **130**, 103 (1931).

Unseres Erachtens ist mithin das erste und normale Reaktionsprodukt das Tetraäthylunterphosphat, das sich weiterhin unter der Einwirkung des Broms und diäthylphosphorigen Natriums zum Teil in Tetraäthylpyrophosphit und Tetraäthylpyrophosphat umwandelt.[1])

Die relativen Mengen der Hauptreaktionsprodukte, d.h. der Unterphosphor-, der pyrophosphorigen und der Pyrophosphorsäure, variieren, wie wir in unserer ersten Arbeit gezeigt haben, bei den verschiedenen Versuchen, was offenbar mit geringen Veränderungen in den Reaktionsbedingungen, z. B. der Temperatur, der Schnelligkeit, mit der man das Brom zerfließen läßt, u. a. zusammenhängt.

Inzwischen ist uns der Nachweis gelungen, daß die Reaktion II tatsächlich ausführbar ist. Bezüglich der Reaktionen III und IV gelang uns dieser Nachweis nur zum Teil.

Bei vorsichtiger Einwirkung von äquivalenten Mengen Brom auf den Unterphosphorsäureester erhielten wir schemagemäß ein

---

[1]) Nachdem ich unsere erste Abhandlung zum Druck abgefertigt hatte, erhielt ich von P. Nylén seine Inaugural-Dissertation „Studien über organische Phosphorverbindungen" (Upsala 1930) zugesandt. In dieser Arbeit beschreibt P. Nylén unter anderem auch die Einwirkung von Jod auf diäthylphosphorigsaures Natrium. Es ist ihm dabei gelungen, kleine Mengen von ziemlich reinem Unterphosphorsäureester darzustellen. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes in Ätherlösung fand P. Nylén, A. Rosenheims Befunde damit bestätigend, daß sich bei geringen Konzentrationen das Molekulargewicht der monomeren Form nähert; er ist daher geneigt, der Rosenheimschen Formel, d. h. der Formel mit vierwertigem Phosphor den Vorzug zu geben, wobei er im allgemeinen die Frage nach der Zusammensetzung und Konstitution des Unterphosphoresters für diskutabel hält.

Diese Mißerfolge bei der Bestimmung des Molekulargewichtes und die entsprechenden Schlußfolgerungen sind ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß P. Nylén keine besonderen Sicherheitsmaßregeln gegen das Eindringen der Luftfeuchtigkeit in das Lösungsmittel und den Apparat für Bestimmung des Molekulargewichtes getroffen hatte. Das Wasser zersetzte den Unterphosphorsäureester und ergab im Grenzfall die verdoppelte Molekelzahl nach der Reaktion:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(OC_2H_5)_2 + H_2O = (C_2H_5O)_2PO(OH) + (C_2H_5O)_2POH$$

P. Nylén hat ebenfalls Tetraäthylpyrophosphat in reinem Zustande dargestellt. A. E. A.

Additionsprodukt in Form eines dickflüssigen, so gut wie farblosen Öles, das sich im geschlossenen Kolben 24 Stunden lang ohne ersichtliche Veränderung aufbewahren ließ. Das Produkt reagiert mit der Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Bromwasserstoff und zeigt somit die Eigenschaft eines Säurehaloids.

Im weiteren Verlauf gelang es uns bei der Einwirkung von 1 Mol. diäthylphosphorigsaurem Natrium in Ligroinlösung auf das eben erwähnte Produkt und beim darauffolgenden Versuch, die Reaktionsprodukte zu destillieren, lediglich 1 g flüchtige Produkte bei 11 mm Druck und Erhitzung des Bades auf 200° abzutrennen.

Nachdem zu dem Rückstand erneut Ligroin und noch 1 Mol. diäthylphosphoriges Natrium zugefügt worden waren, erfolgte ebenso wie bei der Zugabe der ersten Natronsalzmolekel eine Reaktion unter schwacher Wärmeentwicklung und Vermehrung des Niederschlags.

Von Reaktionsprodukten gelang es, das nach dem Schema zu erwartende Tetraäthylpyrophosphit abzuscheiden.

Dagegen gelang es uns nicht, eine wenn auch noch so geringe Menge Pyrophosphorsäureester darzustellen. Letzterer befand sich offenbar in Form irgendeines Komplexsalzes in dem unlöslichen Niederschlag.

Die weitere Erforschung des Reaktionsmechanismus ist bei uns im Gang.

Experimenteller Teil

In einem 200 ccm-Kolben wurden 18,5 g reines frisch destilliertes Tetraäthylunterphosphat (Sdp. 144—145° bei 3 mm) mit 40 ccm trocknem Ligroin vermischt. Unter Kühlung des Kolbens mit Schnee und Salz und beständigem Schütteln wurde aus einer Ampulle mit zwei lang ausgezogenen Enden 1 Mol. Brom (10,8 g) in kleinen Tropfen zufließen gelassen.

Jeder Tropfen Brom verursachte ein Knistern, Aufspritzen der Flüssigkeit an die Kolbenwände und überaus starke Wärmeentwicklung. Die Zugabe von Brom wurde so lange fortgesetzt, bis sich eine nicht mehr verschwindende schwachgelbe Färbung einstellte; das war bei der der Theorie entsprechenden Brommenge der Fall.

Nach dem Verjagen des Ligroins stellte das Reaktionsprodukt eine beinahe farblose, stark lichtbrechende, dickliche, ölige Flüssigkeit dar. Im geschlossenen Kolben hatte sich die Substanz in 24 Stunden dem Anschein nach unverändert gehalten. Mit der Luftfeuchtigkeit reagiert sie leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das Produkt zu fraktionieren gelang nicht.

Einwirkung mit diäthylphosphorigem Natrium auf das Bromderivat

28,7 g des Bromderivats wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben mit 40 ccm trocknem Ligroin vermischt und durch den Trichter langsam eine Ligroinlösung von 10,4 g (1 Mol.) diäthylphosphorigsaurem Natrium zugesetzt. Die Reaktion verlief mit schwacher Wärmeentwicklung. Das Ligroin kam nicht zum Sieden. Ein beträchtlicher Niederschlag schied sich aus.

Nach 2 Stunden wurde die klare Lösung vom Niederschlag abgegossen und das Ligroin verjagt; sodann wurde bei 11 mm Druck und unter Erhitzung des Bades auf 200° 1 g Substanz abdestilliert.

Zu dem in dem Kolben verbleibenden Rückstand wurden erneut 40 ccm Ligroin und noch 1 Mol. diäthylphosphorigsaures Natrium in Ligroinlösung zugegeben. Es erfolgte eine Reaktion, die sich durch mäßige Wärmeentwicklung und Zunahme der Menge des Niederschlages kund tat.

Nach beendeter Reaktion wurde die sich klar abtrennende Schicht abgegossen, das Ligroin verjagt und der Rückstand im Hochvakuum (3 mm) fraktioniert. Hierbei ergaben sich 7 g Substanz vom Sdp. 80—90°.

Die im ersten Teil des Versuches gewonnene Fraktion im Betrage von 1 g siedete unter 11,5 mm Druck bei 48—50° und erwies sich in allen ihren Eigenschaften als reiner Äthylester der phosphorigen Säure. Es wurde eine Kupferverbindung von der Zusammensetzung $P(OC_2H_5)_3CuJ$ und dem Schmelzpunkt 111—112° dargestellt, der durch die Mischprobe keine Veränderung erlitt.

Die 7 g betragende Fraktion des zweiten Versuchsabschnittes ergab nach zwei Vakuumdestillationen (p = 2 mm)

eine 6 g wiegende Fraktion vom Sdp. 82—83°, $n_D^{20} = 1{,}4318$; sie erwies sich somit als Tetraäthylpyrophosphit.

Es wurde eine Kupfermonobromidverbindung von der Zusammensetzung $(C_2H_5O)_2P—O—P(OC_2H_5)_2Cu_2Br_2$ und dem Schmp. 135—136° hergestellt. Die Mischprobe ließ den Schmelzpunkt unverändert.

Die Kosten dieser Arbeit sind, ebenso wie die der vorhergehenden 1. Mitteilung, aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der USSR. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Reaktion zwischen Halogenacetanilid und Phenylhydrazin

Von **W. Renner**

(Eingegangen am 4. August 1931)

O. Widman[1]) hat vor längerer Zeit berichtet, daß bei der Einwirkung von Bromacetanilid auf Phenylhydrazin β-Phenylhydrazidoacetanilid vom Schmp. 144° entstehe:

$$\text{I}\quad C_6H_5.NH.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5.$$

Demgegenüber hat H. Rupe[2]) gefunden, daß die gleiche Reaktion bei Verwendung von Chloracetanilid zum α-Phenylhydrazinoacetanilid, Schmp. 149°

$$\text{II}\quad \begin{matrix} C_6H_5N{-}NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

führt, dessen Konstitution er sicherstellte. Gleichzeitig entstand ein Nebenprodukt (Schmp. 135°), in dem Rupe das noch unbekannte Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid

$$C_6H_5NH.N{:}CH.CO.NH.C_6H_5$$

vermutete.

Die Redaktion des „Beilstein“ wünschte eine Aufklärung darüber, ob tatsächlich dieser Unterschied im Verhalten von Brom- und Chloracetanilid besteht und so habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat Busch die Angaben Widmans nachgeprüft. Dabei hat sich ergeben, daß Widman sich im Irrtum befand: Bromacetanilid reagiert in der gleichen Weise wie die entsprechende Chlorverbindung, auch entsteht hier das von Rupe erwähnte Nebenprodukt, dessen Natur ich auf-

[1]) Ber. **27**, Ref. 130 (1894).
[2]) Ann. Chem. **301**, 55; Ber. **28**, 1718 (1895).

klären konnte. Es ist nicht das von Rupe vermutete Phenylhydrazin-glyoxylsäureanilid, sondern β-Phenylhydrazinoacetanilid (I), das in reinem Zustand bei 137° schmilzt. Die Konstitution gemäß Formel I ergibt sich daraus, daß leicht Dehydrierung zum Phenylhydrazon des Glyoxylsäureanilides

$$C_6H_5NH.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NH.N{:}CH.CO.NH.C_6H_5$$

erfolgt und letzteres sich weiterhin als Hydrazon zu erkennen gibt, indem es beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure Phenylhydrazin abspaltet.

Die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Chlor- oder Bromacetanilid führt also zu den beiden Isomeren I und II, und zwar entsteht überwiegend II.

Praktischer Teil

Bromacetanilid und Phenylhydrazin

5 g Bromacetanilid wurden nach den Angaben von O. Widman[1]) mit der doppeltmolekularen Menge (5 g) frischdestilliertem Phenylhydrazin in 40 ccm absolutem Alkohol einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde von der entstandenen Krystallmasse abgesaugt und dem Filtrat Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Das nach kurzer Zeit vollends abgeschiedene Produkt wurde zusammen mit der anfangs erhaltenen Krystallmasse mit schwach essigsaurem und dann mit reinem Wasser gewaschen. Ausbeute 5,1 g. Schmp. 120—122°. Da das Hauptprodukt der Reaktion, das α-Phenylhydrazinoacetanilid, seiner Konstitution entsprechend deutlich basische Eigenschaften besitzt, konnte es dem Krystallgemisch durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure (2 n) entzogen werden. Der größte Teil des Reaktionsproduktes ging dabei in Lösung. Aus dieser salzsauren Lösung ließ sich mit Ammoniak eine farblose Base fällen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 149° zeigte (Prod. II). Der Schmelzpunkt und die Eigenschaften der leicht erhältlichen Benzalverbindung

$$C_6H_5{-}N(CH_2.CO.NH.C_6H_5){-}N{=}CH.C_6H_5$$

(Schmp. 223°)

[1]) Ber. **27**, Ref. 130 (1894).

erwiesen die Identität mit dem von Rupe a. a. O. dargestellten Phenylhydrazinoacetanilid. Die Ausbeute betrug 77% der Theorie.

Der in Salzsäure unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes wurde mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende farblose Blätter vom Schmp. 137°. Ausbeute 0,65 g (12,1% der Theorie). Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Es liegt hier offenbar das Produkt vor, in dem Rupe das Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid vermutete und dessen Schmelzpunkt er bei 135° fand; tatsächlich ist es das bisher nicht bekannte β-Phenylhydrazinoacetanilid, das Widman irrtümlich glaubte erhalten zu haben.

0,098 g Subst.: 0,2492 g CO_2, 0,0569 g H_2O. — 5,1 mg Subst.: 0,767 ccm N (24°, 739 mm).

$C_6H_5NH—NH.CH_2.CO.NHC_6H_5$	Ber. C 69,7	H 6,22	N 17,4
	Gef. „ 69,4	„ 6,5	„ 17,23

Zeigt schon der Wasserstoffgehalt der Verbindung, daß nicht das Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid vorliegt, so spricht auch die leicht eintretende Dehydrierung für das genannte β-Phenylhydrazinoacetanilid. Heiße Fehlingsche Lösung wird durch wenige Tropfen der Lösung des Anilides sofort reduziert. Auch gelbes Quecksilberoxyd wird bereits in kalter alkoholischer Lösung der Verbindung reduziert.

Das Oxydationsprodukt konnte in folgender Weise gefaßt werden:

0,3 g des Anilides wurden in absolutem Alkohol gelöst und so lange gelbes Quecksilberoxyd zugegeben, bis keine Reduktion des Oxydes mehr zu bemerken war. Zu der abfiltrierten Lösung wurde allmählich so viel Wasser zugesetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt ließ sich aus Benzol gut umkrystallisieren. Hellgelbe, verfilzte, mikroskopisch feine Nädelchen vom Schmp. 171°. Ausbeute 0,2 g (68% der Theorie).

0,0753 g Subst.: 0,1937 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — 2,589 mg Subst.: 0,405 ccm N (23°, 786 mm).

$C_6H_5NH—N=CHCO.NHC_6H_5$	Ber. C 70,28	H 5,44	N 17,57
	Gef. „ 70,15	„ 5,72	„ 17,47

Daß die Verbindung dieser Konstitution und nicht der Azoform, wie sie wohl anfänglich gebildet wird, entspricht, zeigt die hydrolytische Spaltung.

Die Substanz wurde, da sie in Wasser unlöslich ist, in wenig Alkohol gelöst und zu dieser Lösung das gleiche Volumen 20-prozent. Schwefelsäure gegeben und so lange gekocht, bis der Alkohol fast völlig verdampft war. Die hierauf mit Wasser verdünnte Lösung wurde abfiltriert, mit KOH neutralisiert und dann mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach Zusatz von Benzaldehyd und wenig Alkohol krystallisierte Benzalphenylhydrazon aus.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXXI

2-Phenyl-3-amino-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 5. August 1931)

Diese Base wurde von G. Bargellini und S. Berlingozzi[1]) aus o-Amino-benzaldehyd und Phenacyl-phtalimid dargestellt. — Im Nachfolgenden sei die Gewinnung dieser Substanz aus der nach H. John[2]) bereiteten 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure beschrieben. — Das leicht zersetzliche 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-azid lieferte in befriedigender Ausbeute das in Frage stehende Amin, das gleichzeitig aus dem Säure-amid durch Kaliumhypobromid in einer Menge von fast 70% d. Th. erlangt wurde. — Der N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinolyl)-harnstoff löst sich in Gegensatz zu dem Di-(2-phenyl-4-chinolyl)-harnstoff[3]) sehr schwer in Wasser.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-hydrazid, $C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.NH_2$

I. 130 g 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-methylester[4]) werden mit 28,5 g 100proz. Hydrazin-Hydrat 40 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und der Versuch, wie in früheren Mitteilungen angegeben, aufgearbeitet. Ergebnis: 89,6 g bei 194° schmelzende Substanz und 38,5 g rückgewonnene Säure.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **53**, 3; Chem. Zentralbl. **1923**, III, 1450.
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 266 (1931).
[3]) H. John, Ber. **59**, 1449 (1926).
[4]) J. v. Braun u. L. Brauns, Ber. **60**, 1256 (1927).

Umkrystallisation aus Chlorbenzol und nachfolgend aus Toluol liefert feine, farblose Nadeln. Schmp. 212°.

0,2407 g Subst.: 33,9 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$ Ber. N 15,28 Gef. N 15,54

Das Säure-hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur in Methylalkohol, schwerer in Äthyl-, n- und i-Propyl- und Amylalkohol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Nitrobenzol. In der Hitze ist es mit Ausnahme von Äther, Chloroform und Benzol in den letztgenannten Lösungsmitteln löslich.

Chlorhydrat und Nitrat: sehr leicht löslich. Sulfat: feine, lange Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, prismatische Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallisierte Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Krystallen, die bei 186° schmelzen.

II. 5 g nach H. John[1]) gewonnenes Säure-chlorid, mit 25 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther überschichtet und hierauf portionsweise mit 1,3 g 100proz. Hydrazin-Hydrat verrieben, ergeben nach Waschen und Trocknen 4,8 g bei 194° schmelzendes Säure-hydrazid, das nach Umkrystallisation bei 212° schmilzt.

2-Phenyl-3-chinoyl-(3-methyl-5-pyrazolon)

3 g Säure-hydrazid und 3 g Acetessigester werden nach Hinzufügen von einem Tropfen Alkohol 2 Stunden auf dem Drahtnetz schwach erhitzt, dann wird 24 Stunden in Eis stehen gelassen, abgesaugt, die Substanz mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Menge: 1,1 g. Schmp. 236°. Aus 300 ccm Xylol farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 237°.

0,2050 g Subst.: 24,0 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 12,75 Gef. N 12,91

Die Verbindung löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl- und Amylalkohol, etwas schwerer in Toluol und Xylol, schwer in Chloroform und Benzol.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **131**, 266 (1931).

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-azid, $C_6H_5.C_9H_5N.CO.N_3$

8 g Säure-hydrazid (Schmp. 212°) werden in 80 ccm n/1-Salzsäure gelöst und der filtrierten Lösung innerhalb von 45 Minuten bei mindest −6° unter Rühren tropfenweise 80 ccm n/1-Natriumnitrit zugefügt. Dann wird rasch mit etwa 100 ccm Eiswasser gewaschen, abgepreßt und das Produkt sofort zur Darstellung der aus Säure-azid erlangbaren Substanzen verwendet.

2-Phenyl-3-chinolyl-i-cyansäure-ester, $C_6H_5.C_9H_5N.N:CO$

Das eben aus 6 g Säure-hydrazid gewonnene Azid wird mit 50 ccm trockenem Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Menge: 4,4 g. Schmp. 260° unter Zersetzung. Auskochen der Substanz erst mit 150 ccm Alkohol, hierauf mit Benzol den Schmelzpunkt erhöht auf 262°.

0,1239 g Subst.: 7,9 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{16}H_{10}ON_2$ Ber. N 11,38 Gef. N 11,43

Der i-Cyansäure-ester löst sich sehr schwer in Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den 2-Phenyl-3-chinolyl-i-cyansäure-ester

0,3 g Ester werden mit 20 ccm 30prozent. absoluter alkoholischer Kalilauge 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wird zur Trockne gebracht, der Rückstand neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 0,27 g. Schmp. 218°. Dieses Produkt wird mit Äther extrahiert. — Das in Äther Unlösliche wiegt 0,17 g. Schmp. 261°. Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem in Frage stehenden i-Cyanester ergibt 262°. — Die nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Substanz (Menge 0,1 g) schmilzt bei 115°. Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit 2-Phenyl-3-amino-chinolin läßt keine Depression beobachten.

N,N'-Bis(2-phenyl-3-chinolyl)-harnstoff, $(C_6H_5.C_9H_5N.NH)_2CO$

Aus 5 g Säure-hydrazid eben bereitetes Azid wird mit 300 ccm Wasser 4 Stunden gekocht. Dann wird abgekühlt,

abgesaugt und die Substanz getrocknet. Menge: 4,3 g. Schmelzpunkt 225°. Lösen in 150 ccm n/5-Salzsäure, Filtration der Lösung und Zufügen von etwa 30 ccm konz. Salzsäure liefert 4,2 g prismatischer Nadeln vom Schmelzpunkt über 300°. Dieses Produkt wird mit 150—200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 3,9 g. Schmp. 264—265°. Wiederholung dieser Operation erhöht den Schmelzpunkt auf 267—268°. Umkrystallisation aus 200 ccm Chlorbenzol ergibt 3,5 g feiner, weißer Nadeln, die bei 268° schmelzen.

0,1970 g Subst.: 22,2 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{31}H_{22}ON_4$ Ber. N 12,01 Gef. N 12,27

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform, schwer in den gebräuchlichen Alkoholen, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. Ziemlich leicht in heißem Amylalkohol und Chlorbenzol. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur 0,1%.

Chlorhydrat: lange, gelbe Nadeln. Sulfat: haarförmige Krystalle. Nitrat: prismatische Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung nadelförmige Krystalle, Kaliumchromat kleine, meist in Rosetten angeordnete Nadeln, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Krystalle. Das Pikrat kommt aus Amylalkohol in schräg abgestumpften Prismen.

Der Harnstoff löst sich farblos in kalter konz. Schwefelsäure. Auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure wird diese Lösung orangegelb, durch Natriumnitrit zitronengelb.

2-Phenyl-3-chinolyl-urethan,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.COO.C_2H_5$

Das eben aus 70 g Säure-hydrazid gewonnene Azid wird mit 600 ccm absolutem Alkohol bis zur Lösung erwärmt, dann ein wenig Tierkohle zugesetzt, heiß filtriert, das Filtrat 24 Stunden in Eis stehen gelassen, der Niederschlag mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 42,5 g. Schmp. 112°. — Einengen der Mutterlauge und des Waschalkohols liefert 6,3 g Substanz vom Schmp. 108°. — Umkrystallisation dieser 48,8 g aus 500 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 115°. Nachfolgende zwei-

malige Umkrystallisation aus je 800 ccm 70prozent. Alkohol ergibt schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 119°.

0,1978 g Subst.: 21,3 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,56

Das Urethan löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-amino-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH_2$

I. 40 g Urethan (Schmp. 119°) werden mit 600 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) 10 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht, in etwa 600—800 ccm Wasser gelöst, ein wenig Tierkohle zugesetzt, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit konz. Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach zweitägigem Stehen in Eis wird die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 29,4 g. Schmp. 96—98°. Lösen in 250 ccm n/2-Salzsäure, Filtration und Zugabe von etwa 50 ccm konz. Salzsäure liefert feine, gelbe, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt unter Braunfärbung bei 280° über 300°.

0,1722 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 742 mm). — 0,1721 g Subst.: 0,0920 g AgCl.

$C_{15}H_{13}N_2Cl$	Ber. N 10,94	Cl 13,67
	Gef. „ 10,87	„ 13,53

Dieses Chlorhydrat wird in etwa 1000 ccm Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung die freie Base mit Ammoniak gefällt. Menge: 29,1 g. Schmp. 106—108°. Umkrystallisation aus 300 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 109 bis 112°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 600 ccm 70prozent. Alkohol ergibt ein bei 93—96° schmelzendes Produkt. Dieses wird in etwa 300 ccm Alkohol gelöst und die Lösung in geringem Überschuß mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wird der bei 192° schmelzende Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 194—195° steigt. — G. Bargellini und S. Berlingozzi[1]) geben 194 bis

[1]) Gazz. chim. ital. **53**, 3; Chem. Zentralbl. **1923**, III, 1480.

195° an. — Zerlegung dieses Pikrates mit Ammoniak, Waschen der Base mit Wasser und Trocknen im Vakuum liefern 28 g Substanz vom Schmp. 115—116°.

0,1830 g Subst.: 20,9 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,72 Gef. N 12,77

Die bisher über dieses Chinolinderivat gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt:

Das Amin löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat: feine, gelbe, in Wasser leicht lösliche, prismatische Krystalle. Sulfat und Nitrat: sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, prismatische, Kaliumchromat plattenförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid und Platinchlorid undeutlich krystallisierte Niederschläge. — Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine amorph erscheinende Fällung.

Das Amin löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure wird die Lösung dunkelrot, durch Natriumnitrit hellrot.

II. 4 g nach H. John[1]) gewonnenes 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-amid (Schmp. 216°) werden mit einer Lösung von 16,5 g Ätzkali und 2,5 ccm Brom in 500 ccm Wasser portionsweise verrieben, diese Aufschlämmung allmählich auf 80—90° erwärmt, hierauf zum schwachen Sieden erhitzt und 24 Stunden in Eis stehen gelassen. Dann wird der Niederschlag bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,9 g. Schmp. 95—100°. — Aus den Filtraten werden 0,7 g Säure zurückgewonnen. — Diese 2,9 g werden zunächst aus 80 ccm Äther umkrystallisiert und dann, wie sub I. angegeben, über das Pikrat gereinigt. Ergebnis: 2,1 g bei 114—115° schmelzende Substanz.

Jodmethylat des 2-Phenyl-3-amino-chinolins

1,1 g Amin (Schmp. 115°) und 0,7 g Methyljodid werden im Einschlußrohr 12 Stunden auf 140—150° erhitzt und dann der Inhalt der Bombe aus 20 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Menge der so erhaltenen prismatischen Nadeln: 1,3 g. Schmp. 236—238°. — Aus der Mutterlauge werden

[1]) A. a. O.

durch Einengen 0,5 g bei 232—235° schmelzender Substanz erlangt. — Umkrystallisation dieser 1,8 g aus 20 ccm absolutem Alkohol liefert schön ausgebildete, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 238°.

0,2508 g Subst.: 17,3 ccm N (21°, 746 mm). — 0,1124 g Subst.: 0,0727 g AgJ.

$C_{16}H_{15}N_2J$	Ber. N 7,73	J 35,08
	Gef. „ 7,66	„ 34,96

Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Amylalkohol, Benzol und Toluol.

Jodäthylat des 2-Phenyl-3-amino-chinolins

1,1 g Amin und 0,8 g Äthyljodid werden im Einschlußrohr 12 Stunden auf 160—180° erhitzt und der Versuch, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 1,5 g orangegelber, prismatischer Krystalle vom Schmp. 212°.

0,2479 g Subst.: 16,5 ccm N (20°, 747 mm). — 0,1213 g Subst.: 0,0755 g AgJ.

$C_{17}H_{17}N_2J$	Ber. N 7,44	J 33,77
	Gef. „ 7,42	„ 33,62

Das Jodäthylat zeigt die Löslichkeit des Jodmethylates, in Wasser ist es bei Zimmertemperatur etwas schwerer löslich.

2-Phenyl-3-acetylamino-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CO.CH_3$

2 g Amin und 20 ccm Essigsäureanhydrid werden eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus 15 ccm Alkohol umkrystallisiert. Ergebnis: 2,2 g Substanz vom Schmp. 124°.

0,1812 g Subst.: 17,1 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$	Ber. N 10,68	Gef. N 10,59

Das Acetylprodukt löst sich bei Zimmertemperatur in Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl-, Amylalkohol, etwas schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Äther, Petroläther und Wasser.

2-Phenyl-3-diacetylamino-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_5N.N:(COCH_3)_2$

1 g 2-Phenyl-3-acetylamino-chinolin (Schmp. 124°) und 10 ccm Acetylchlorid werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und der Versuch, wie oben angegeben, aufgearbeitet: 1 g bei etwa 173° schmelzender Prismen. — Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff ergibt 142°. — G. Bargellini und S. Berlingozzi[1]) stellten ein Acetylprodukt dar, das bei 173—175° schmilzt.

0,2306 g Subst.: 19,1 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,21 Gef. N 9,28

Die Diacetylverbindung verhält sich betreffs der Löslichkeit dem Acetylprodukt gleich. Sie löst sich leicht in heißem Wasser und kommt aus diesem in Nadeln.

[1]) A. a. O.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXXII

2-Phenyl-3-Halogen-chinoline

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 18. August 1931)

Die Gewinnung des 2-Phenyl-4-chlor-chinolins und des 2-Phenyl-4-brom-chinolins wurde von H. John[1]) beschrieben. — Im Nachfolgenden sei zunächst die Bereitung des 2-Phenyl-3-chlor-chinolins und des 2-Phenyl-3-brom-chinolins mitgeteilt. — Bei der Darstellung des 3-Chlor-derivates entstand unter den vorläufig angewandten Bedingungen gleichzeitig 2-Phenyl-3-oxy-chinolin.[2])

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-3-chlor-chinolin, $C_6H_5.C_9H_5N.Cl$

5 g nach H. John[3]) dargestelltes 2-Phenyl-3-amino-chinolin (Schmp. 115°) werden in 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) gelöst, die Lösung auf −14° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine frisch bereitete Lösung von 2,4 g 90proz. Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser innerhalb von 1—1½ Stdn. zugetropft und hierbei die Temperatur auf mindest −10° gehalten. Dann wird eine Stunde weitergerührt, eine Stunde in Eis stehen gelassen, dieses entfernt, aufgekocht und heiß filtriert. Nach 24stündigem Verweilen im Kühlschrank wird der Niederschlag bei 100° getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmelz-

[1]) Dies. Journ. [2] **118**, 303 (1928); **126**, 220 (1930).

[2]) G. Bargellini u. S. Berlingozzi, Gazz. chim. ital. **53**, 3; Chem. Zentralbl. **1923**, III, 1480.

[3]) Dies. Journ. [2] **131**, 346 (1931).

punkt 220—230°. — Einengen der Mutterlauge liefert 2 g großer, gelber Prismen vom Schmp. 220°. — Diese 5,2 g werden zweimal mit je 200 ccm 10prozent. Kalilauge warm digeriert und vom Ungelösten abfiltriert. Die Filtrate werden mit konz. Essigsäure angesäuert, die dadurch ausgeschiedenen kleinen Nadeln neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,6 g. Schmp. 222°. — G. Bargellini und S. Berlingozzi[1]) fanden 221°. — Umkrystallisation aus 20 ccm Eisessig erhöht nicht den Schmelzpunkt. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rotbraun.

0,2179 g Subst.: 12,3 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{15}H_{11}ON$ Ber. N 6,33 Gef. N 6,28

Die über das 2-Phenyl-3-oxy-chinolin bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt:

Das Sulfat bildet kleine, das Nitrat schöne, farblose Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine kurze, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen krystallinischen, Kaliumferrocyanid einen blauen, voluminösen Niederschlag.

Die in Lauge unlösliche Substanz wird in 300 ccm n/2-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Filtration mit 10prozent. Natronlauge alkalisch gemacht, nach 24 Stunden die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2 g 2-Phenyl-3-chlor-chinolin. Schmp. 90–92°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 40 ccm Äther ergibt scharf bei 92° schmelzende Prismen.

0,1922 g Subst.: 8,3 ccm N (19°, 740 mm). — 0,2137 g Subst.: 0,1252 g AgCl.

$C_{15}H_{10}NCl$ Ber. N 4,57 Cl 14,64
Gef. „ 4,50 „ 14,49

Die Base löst sich bei Zimmertemperatur in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat und Sulfat bilden leicht lösliche, farblose Nadeln, das Nitrat oft zu Drusen vereinigte Rhomboeder. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lanzettförmige Krystalle, Kaliumchromat gelbe Rhomboeder, Kaliumferrocyanid Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung haarförmiger, dunkler Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in starken, oft in Drusen angeordneten Prismen.

[1]) A. a. O.

2-Phenyl-3-brom-chinolin, $C_6H_5.C_9H_5N.Br$

5 g fein gepulvertes Amin (Schmp. 115—116°) werden in 150 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst und die Lösung mit 75 ccm Wasser verdünnt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Nun wird rasch auf −18° abgekühlt, unter Rühren eine eiskalte Lösung von 1,75 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser innerhalb von 30 Min. bei mindest −12° zugetropft, 15—20 Min. weiter gerührt, nach dieser Zeit tropfenweise eine stark gekühlte Lösung von 4,5 g Kaliumbromid in 10 ccm Wasser und gleichzeitig 1,5 g Kupferbronze in kleinen Portionen unter fortgesetztem Rühren zugefügt. Nach 3stündigem Stehen im Kältegemisch wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, in 3 Liter Wasser gegossen, sofort abgesaugt, das Filtrat, dem das Waschwasser zugefügt ist, mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt, nach 24stündigem Verweilen im Eisschrank der Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 5,8 g. Schmp. 80°. Lösen in 300 ccm n/10-Salzsäure, Filtration und Fällen mit Ammoniak erhöht den Schmelzpunkt auf 82°. Umkrystallisation aus 60 ccm 70 prozent. Alkohol, nachfolgend aus 50 ccm 70prozent. Methylalkohol liefert hellgelbe, feine Nadeln. Schmp. 86°.

0,2130 g Subst.: 18,8 ccm N (21°, 745 mm). — 0,1983 g Subst.: 0,0872 g AgBr.

$C_{15}H_{10}NBr$	Ber. N 9,85	Br 28,16
	Gef. „ 9,78	„ 28,02

Das Bromprodukt zeigt die Löslichkeit der Chlorverbindung.

Das Chlorhydrat bildet nadelförmige, sehr leicht lösliche Krystalle. Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen amorph erscheinenden, Kaliumchromat einen undeutlich ausgeprägten, in der Hitze löslichen, Kaliumferrocyanid einen flockigen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, oft zu Drusen angeordneten Nadeln.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen A. M. Butlerow-Institut zu Kasan

Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure

Von **B. A. Arbusow**

(Eingegangen am 19. Juni 1931)

In vorangegangenen Arbeiten[1]) haben der Schreiber dieser Zeilen und B. M. Michailow an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß bei der Oxydation von einer Doppelbindung enthaltenden ungesättigten Verbindungen durch Peressigsäure in Trockenäthermedium sich als Hauptoxydationsprodukt die entsprechenden Oxyde ergeben, die in ihren Eigenschaften mit den durch Oxydation mittels Perbenzoesäure gewonnenen Oxyden übereinstimmen.

Die von uns festgestellten Tatsachen stehen in direktem Widerspruch zu der von J. Böeseken vorgebrachten Behauptung hinsichtlich des Mechanismus der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure.

Nach Böesekens Schema erfolgt bei der Oxydation mit Perbenzoesäure Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung der ungesättigten Verbindung unter Entstehung von Oxyd, bei der Oxydation mit Peressigsäure aber Addition der gesamten Peressigsäuremolekel unter Bildung von Glykolmonoacetaten.

In den erwähnten Arbeiten äußerten wir die Vermutung, daß die Monoacetylderivate sekundäre Reaktionsprodukte sind, die sich unter der Wirkung der Essigsäure auf die anfänglich entstehenden Oxyde bilden. Diese Aufstellung fand in Versuchen mit Anethol und α-Pinen experimentelle Bestätigung.

[1]) B. A. Arbusow u. B. M. Michailow, Dies. Journ. **127**, 1, 92 (1930).

In einer unlängst erschienenen Abhandlung, die mir leider nur in einem kurzen Referat im „Chemischen Zentralblatt" zu Gesichte gekommen ist, unterziehen J. Böeseken und G. C. C. C. Schneider[1]) Organojodverbindungen der Oxydation mit Peressigsäure und Perbenzoesäure und finden, daß auch in diesem Fall die genannte Oxydation zu verschiedenen Produkten führe.

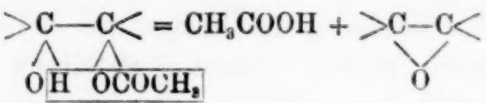
Auf Grund ihrer Befunde kommen J. Böeseken und G. Schneider zum Schluß, daß die Ansichten Arbusows und Michailows über den Vorgang der Oxydation mit Peressigsäure und Perbenzoesäure unhaltbar seien.

Die Unbekanntschaft mit Böesekens und Schneiders Originalartikel beraubt sich der Möglichkeit, von den Argumenten Kenntnis zu nehmen, auf die sich die Genannten stützen. Dem Referat nach zu urteilen, scheint eines der Argumente sich aus den Resultaten zu ergeben, die sie bei der Oxydation von Organojodverbindungen erzielten.

Unsere Aufstellungen über den Oxydationsprozeß mit Peressigsäure bezogen sich ausschließlich auf ungesättigte Verbindungen mit Doppelbindung und ließen die Verbindungen anderer Typen vollkommen außer Betracht.

Unsere experimentell gewonnenen Ergebnisse dürften meines Erachtens ebenso wie die vorhandenen Literaturangaben hinreichend beweiskräftig sein, um solche Aufstellungen wie die unseren zu rechtfertigen.

Die Tatsache, daß sich bei der Oxydation der ungesättigten Verbindungen in Äther- oder Chloroformlösung mittels schwacher Peressigsäure Oxyde ergeben, ist vom Standpunkt der Böesekenschen Anschauungen schwer erklärbar, da angenommen werden mußte, daß in solchem Falle in der Ätherlösung bei Zimmertemperatur eine Abspaltung von Elementen der Essigsäure von den Monoacetylderivaten der Glykole unter Oxydbildung



[1]) J. Böeseken u. G. C. C. C. Schneider, Chem. Zentralbl. 1931, I, 773.

erfolgt, wobei diese Abspaltung um so leichter vonstatten gehen muß, je geringer die Konzentration der zur Oxydation bestimmten Ätherlösung der Peressigsäure ist. Indessen sind die von J. Böeseken wie von uns erzielten Monoacetylderivate stabile Substanzen, die sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren lassen.

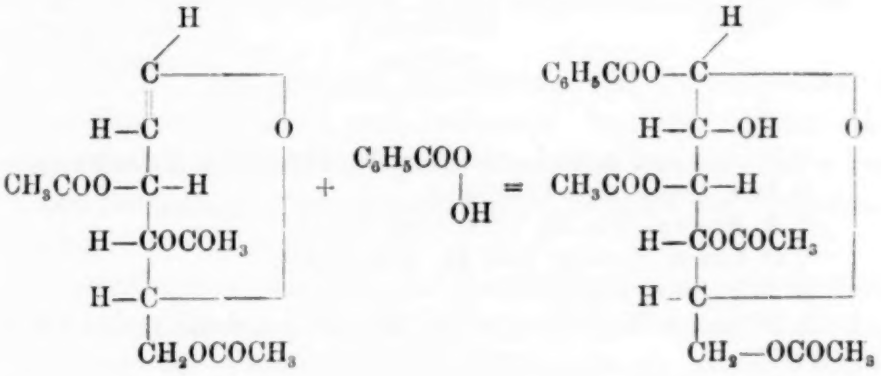
Oxydbildung ist bei der Oxydation nicht nur mit Perbenzoesäure, sondern auch mit Peressigsäure von J. Böeseken selbst in einer Reihe von Fällen beobachtet worden.

So ergab sich bei einer von J. Böeseken, Smith und Sloof[1]) ausgeführten Oxydation von 9—12 Linolsäuremethylester sowohl mit Perbenzoesäure wie auch mit Peressigsäure Dioxydostearinsäuremethylester.

Gegen J. Böesekens Schema sprechen aber auch die in der Literatur aufgeführten Tatsachen.

Eine der grundlegenden Aufstellungen dieses Schemas besagt, daß im Gegensatz zur Peressigsäure die Perbenzoesäure keine Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines Monobenzoylderivats des Glykols zeigt, sondern Sauerstoff abgebe, der dann das Oxyd entstehen lasse.

Indessen hat Tanaka[2]) einen Fall von Addition der gesamten Perbenzoesäuremolekel beschrieben. Bei der Oxydation von Triacetylglukal mit Perbenzoesäure in Chloroformlösung erhielt er nämlich 1-Benzoyl-2,4,6-Triacetyl-β-Glucose:



[1]) J. Böeseken, W. C. Smith, Gaster und M. Sloof, Chem. Zentralbl. **1929**, II, 716.

[2]) C. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan. **5**, 214 (1930).

während bei Oxydation des einfachen Glukals mit Perbenzoesäure Bildung von Mannose als Hydrationsprodukt des ursprünglich entstehenden Oxyds erfolgt.[1])

Demnach kann auf den Vorgang der Oxydation mit Perbenzoesäure auch die Konstitution der zu oxydierenden Verbindung von Einfluß sein.

Ein weiterer Fall von Bildung eines Monobenzoylderivates ist von Windaus und Lüttringhaus[2]) beschrieben worden, wo es sich um Einwirkung von einem Mol Perbenzoesäure auf Ergosterin handelte. Die Entstehung des Monobenzoylderivates des Ergostadientriols führt Windaus auf die Wirkung eines zu Beginn sich bildenden, im Reaktionsgemisch gegenwärtigen Benzoesäureoxyds zurück.

Das vorhandene Literaturmaterial zeigt ebenfalls, daß auch die anderen Typen der organischen Verbindungen bei der Oxydation sowohl mit Perbenzoesäure als auch mit Peressigsäure gleiche Produkte ergeben, wie aus der nachstehenden vergleichenden Tabelle hervorgeht.

Der Oxydation unterliegende Substanzen	Oxydationsprodukte erzielt mit	
	Perbenzoesäure	Peressigsäure
Aldehyde	Säuren[3])	Säuren[4])
Primäre Amine	Nitrosoverbindungen[5])	Nitrosoverbindungen[6])
—	Nitroverbindungen	Nitroverbindungen
Azoverbindungen	—	Azoxyverbindungen[7])
Sulfide	Sulfoxyde[8])	Sulfoxyde[9])
—	Sulfone	Sulfone

[1]) Bergmann u. Schotte, Ber. **54**, 440 (1921); Tanaka, a. a. O.
[2]) Ann. Chem. **481**, 123 (1930).
[3]) A. Bayer, Ber. **33**, 1578, 1584 (1900).
[4]) D'Ans u. Kneip, Ber. **48**, 1142 (1915).
[5]) A. Bayer, a. a. O.
[6]) D'Ans u. Kneip, a. a. O.; Bigiavi, Atti R. Ac. de Lincei 5, 587 (1927).
[7]) D'Ans u. Kneip, a. a. O.; Bigiavi, a. a. O.
[8]) Levin, dies. Journ. **118**, 282 (1928); **119**, 211 (1928); **127**, 77 (1930); **128**, 171 (1930).
[9]) Hinsberg, Ber. **41**, 2838 (1908); Kraft, Ber. **23**, 2367 (1890); Knoll, dies. Journ. [2] **113**, 40 (1926).

Weiter unten werde ich zeigen, daß auch die Bildung der verschiedenen Produkte bei der Oxydation von Organojodverbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure nicht von einem verschiedenen Verlauf der Reaktion beim Oxydieren mit den genannten Persäuren, sondern vom Unterschied der Oxydationsbedingungen abhängt.

Bei der Oxydation mit Peressigsäure erhielt J. Böeseken stets die Jodosoverbindungen RJO, meist in Form der Acetate $RJ(OCOCH_3)_2$, mit Perbenzoesäure vorwiegend die Jodoverbindungen RJO_2.

So ergab sich ihm bei der Oxydation von Jodbenzol mit Peressigsäure Jodosobenzolacetat, mit Perbenzoesäure = Jodobenzol. Oxydation von o-Jodbenzoesäure und p-Benzolsulfosäure führt in beiden Fällen zu Jodosoverbindungen.

Die alleinige Bildung von Derivaten der Jodosoverbindungen bei Oxydation mit Peressigsäure läßt sich darauf zurückführen, daß die anfänglich entstehende Jodosoverbindung basischen Charakter besitzt und mit Essigsäure leicht unter Bildung eines Acetylderivates reagiert, das unter J. Böesekens Versuchsbedingungen (9,5% Peressigsäure) zu weiterer Oxydation unfähig ist. Wird dann die während der Reaktion eo ipso entstehende und ein stetes Beigemisch der Peressigsäure bildende Essigsäure entfernt oder ihre Konzentration stark herabgesetzt, so ist auch die Bildung von Jodoverbindungen zu erwarten.

Diese meine Erwägungen haben experimentelle Bestätigung gefunden.

Versuche, die ich mit Einwirkung von Peressigsäure in kleinen Konzentrationen auf Jodbenzol in Äthermedium anstellte, blieben resultatlos, da die Peressigsäure unter den genannten Bedingungen anscheinend sehr langsam auf Jodbenzol einwirkt.

Darauf stellte ich, um die Konzentration der Essigsäure während der Reaktion zu verringern, 90% Peressigsäure dar und führte die Oxydation des Jodbenzols in einer kleinen Äthermenge aus. Hierbei ergaben sich 34% der Theorie an Jodobenzol mit dem Explosionspunkt 225°.

Wurde die Oxydation des Jodbenzols mit 90% Peressigsäure ohne Löser ausgeführt, so äußerte sich die Reaktion in

einem Ansteigen der Temperatur bis 50—60° unter Ausfall von Jodobenzolkrystallen, aber allem Anschein nach erfolgte darauf Verpuffung.

Eine kleine Menge Jodobenzol erzielte ich auch bei der Oxydation von Jodbenzol mit schwacher Peressigsäure in wäßrigem Medium in Gegenwart von Bicarbonat, das die Essigsäure neutralisierte.[1]) Die Reaktion geht, da Jodbenzol in Wasser unlöslich ist, schlecht vonstatten und viel Jodbenzol bleibt unoxydiert. Ausbeute an Jodobenzol 10—15% der Theorie.

Somit läßt sich entgegen der Ansicht Böesekens bei der Oxydation von Jodbenzol unter entsprechenden Bedingungen auch Jodobenzol darstellen.

Durch Einstellung der Reaktionsbedingungen für die Oxydation von Jodbenzol in der entgegengesetzten Richtung gelang es mir auch mit Perbenzoesäure ein Jodosobenzol-Benzoylderivat darzustellen. So erhielt ich bei der Oxydation von Jodbenzol mit Perbenzoesäure in mit Benzoesäure gesättigter Ätherlösung ein Jodosobenzol-Benzoylderivat mit dem Schmelzpunkt 159—160°.

Ein bis dahin unbekanntes Jodosobenzol-Benzoylderivat ergab sich mir aus der Einwirkung mit Benzoesäure auf Jodosobenzol.

Von Interesse ist auch die Wahrnehmung, daß bei der Einwirkung von Benzoesäure in Ätherlösung und Zimmertemperatur auf das Jodosobenzol-Acetylderivat ein Ersatz der Acetylgruppen durch die Benzoylgruppen unter Bildung eines Benzoylderivates erfolgt, welches den gleichen Schmelzpunkt (159—160°) wie das Acetylderivat (160,5°) aufweist, mit ihm jedoch eine starke Depression des Schmelzpunktes bei der Mischprobe (Schmp. 110—115°) und keine Depression mit Benzoylderivat ergibt.

Am Beispiel mit dem Jodbenzol ersieht man, daß der Charakter der gewonnenen Oxydationsprodukte den Vorgang der Oxydation mit Peressigsäure (falls der Oxydationsprozeß in den gewohnten Bedingungen, d. h. in Gegenwart erheblicher Essigsäuremengen durchgeführt wird) stark beeinflußt. Daher schien es mir nicht uninteressant, der Oxydation mit Peressig-

[1]) Peressigsäure wird von Bicarbonat unbeeinflußt gelassen.

säure sowohl wie mit Perbenzoesäure Verbindungen zu unterziehen, die zwei Stufen der Oxydation zu ergeben vermochten, und deren Produkte auf der ersten Oxydationsstufe neutraler oder basischer Charakter eignete.

Als solche Verbindungen wählte ich Sulfide einerseits und Selenide andererseits. Die Oxydation der Sulfide mit Perbenzoesäure ist letzthin von Levin ausgeführt worden und verläuft, wie er gezeigt hat, in zwei Stadien. Anfänglich ergeben sich Sulfoxyde und bei Einwirkung zweier Per-Säure-Molekeln Sulfone.

Was die Oxydation der Sulfide mit Peressigsäure anbelangt, so finden sich hierüber in der Literatur keine erschöpfenden Angaben, da bei der Oxydation der Sulfide mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessigsäure (d. h. mit in Entstehung begriffener Peressigsäure) je nach dem Sulfid entweder ausschließlich Sulfoxyde oder Sulfone bisher erzielt werden. Daher oxydierte ich zu Beispielszwecken mit Peressigsäure Dibenzylsulfid. Da die Sulfoxyde neutralen Charakter besitzen und mit Essigsäure keine Verbindung eingehen (bei der Umkrystallisation des Dibenzylsulfoxyds aus Eisessigsäure veränderte sie sich nicht), so war zu erwarten, daß die Oxydationsprodukte die gleichen sein würden wie bei Anwendung von Perbenzoesäure, was auch experimentell sich bestätigte.

So wurde bei der Oxydation von Dibenzylsulfid mit einer Molekel Peressigsäure in Äthermedium Sulfoxyd in der Menge von 98,9% der Theorie, bei der Oxydation von Sulfoxyd oder Sulfid mit zwei Molekeln Peressigsäure Sulfon mit einer Ausbeute von 98,2% der Theorie erzielt.

Ein vollkommen anderes Bild ergab die Oxydation von Diphenylselenid mit Perbenzoesäure und Peressigsäure.

Die Oxydation des Diphenylselenids bot ein großes Interesse, da einerseits das Diphenylselenoxyd stark basische Eigenschaften besitzt und fähig ist, mit 1 Mol. starker Säure (HNO_3) Verbindungen einzugehen.[1]) Andererseits stehen sowohl das Diphenylselenoxyd als auch das Diphenylselenon in ihrem Charakter dem Jodosobenzol bzw. Jodobenzol überaus nahe.[2])

[1]) D. G. Foster u. S. F. Brown, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 1182 (1928).

[2]) F. Krafft u. R. E. Lyons, Ber. **29**, 426 (1896).

Daher war zu erwarten, daß auch die Oxydation des Selenids mit Persäuren entsprechend der Oxydation des Jodbenzols ihren Gang gehen werde, eine Annahme, die im Versuch vollkommene Bestätigung fand.

Bei der Oxydation des Diphenylselinids mit 2 Molekeln Peressigsäure in schwacher Konzentration in Äther ergaben sich Krystalle mit Schmp. 82—83°, die sich in der Analyse und ihren Eigenschaften nach als Diphenylselenoxyd-Monoacetate erwiesen $(C_6H_5)_2Se(OCOCH_3)(OH)$. Ausbeute bis 92,6% der Theorie in Form eines Acetylderivates oder bei Verseifung mit Wasser in Form eines Oxydhydrates $(C_6H_5)_2Se(OH)_2$.

Bei der Oxydation des Diphenylselenids mit Perbenzoesäure in Äther entstand Diphenylselenon $(C_6H_5)_2SeO_2$ mit Schmp. 154—154,5°.

Wie aus dem Jodbenzol bei Oxydation mit 90% Peressigsäure Jodobenzol resultierte, so ergab auch die Oxydation von Diphenylselenid mit 90% Peressigsäure in geringer Äthermenge etwa 60% der Theorie an Diphenylselenon mit Schmelzpunkt 154—155°.

Der im obigen dargelegte Sachverhalt führt notwendig zum Schluß, daß der eigentliche Oxydationsprozeß der organischen Verbindungen vermittelst Perbenzoesäure und Peressigsäure, J. Böesekens Ansicht zuwider, keinen prinzipiellen Unterschied aufweist. Was die hierbei erzielten Oxydationsprodukte anbelangt, so hängt die Verschiedenheit derselben mit der Ungleichheit der Reaktionsbedingungen zusammen.

Außerdem oxydierte ich mit Peressigsäure in Ätherlösung Triphenylphosphin. In diesem Fall ist das entsprechende Oxyd das Ergebnis mit der Ausbeute: 93,8% der Theorie.

Experimenteller Teil

Oxydation von Jodbenzol mit Peressigsäure

Versuch 1. Zur Verwendung kamen 5 g Jodbenzol mit Siedep. 185—186°, 100 ccm Trockenäther und 7,4 ccm Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 4,14 g). Wärmeentwicklung wurde nicht wahrgenommen. Nach 2 Tagen wurde die Ätherlösung mit Soda neutralisiert, mittels geschmolzener Pottasche getrocknet und der Äther verjagt. Im

Rückstand verblieb Jodbenzol mit Siedep. 81° bei 14 mm oder 184,5° bei gewöhnlichem Druck. Menge nach der Fraktionierung 3,9 g.

Versuch 2. In die Reaktion kamen 7,7 g Jodbenzol und 17 ccm Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 5,53 g). Die Temperatur stieg langsam von 9° auf 42°. Nach einer Stunde begannen Jodosobenzol-Acetylderivate in Krystallform auszufallen. Ergebnis 7,7 g Krystalle mit Schmelzpunkt 160,5° (nach den Angaben in der Literatur Schmelzpunkt 156—157°). Nach der Hinzufügung von Äther zum Filtrat und nach eingetretener Erkaltung ergaben sich noch 2 g Krystalle mit Schmp. 157—158°. Insgesamt Ausbeute an Acetylderivat 9,7 g oder 86,6% der Theorie.

Darstellung von 90prozent. Peressigsäure

90 prozent. Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Abdestillierung des Wassers aus Perhydrol (29%) im Vakuum in einem Kolben mit dreikugeligem Diphlegmator des Systems Prof. A. E. Arbusow[1]) (Capillare geschliffen, Thermometer in zugeschliffener Kapsel) dargestellt. Anfänglich bildet Wasser das Destillat (Siedep. 29° bei 18 mm), darauf steigt die Temperatur und nach einer Zwischenfraktion tritt als Destillationsergebnis Wasserstoffsuperoxyd in Gestalt einer öligen, an den Wänden haftenden Flüssigkeit (bei 55° bei 18 mm) auf. Im Rückstand verbleibt im Destillierkolben 90 prozent. Wasserstoffsuperoxyd.

Die Peressigsäure wurde in der üblichen Weise aus 88 g Essiganhydrid, 18 g Schwefelsäure und 64 g 90prozent. Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Nach der Fraktionierung aus dem obenbeschriebenen Kolben ergaben sich 15 g 88,7prozent. Peressigsäure (Siedepunkt bis 25° bei 12 mm), 107 g 90,2prozent. Peressigsäure (Siedep. 25° bei 12 mm) und 10 g 69,1 prozent. Peressigsäure (Siedep. 22° bei 10 mm).

Oxydation von Jodbenzol mit 90% Peressigsäure

Zur Verwendung kamen 3 g Jodbenzol, 3 g 90prozent. Peressigsäure und 5 ccm Äther. Wärmeentwicklung von 12°

[1]) A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow, dies. Journ. **130**, 110 (1931).

auf 17°. Am folgenden Tage Ausfall von Jodobenzolkrystallschuppchen. Nach einem weiteren Tage stieg die Menge der Jodobenzolkrystalle und traten Jodosobenzol-Acetylderivatkrystalle auf. Am dritten Tage (der Äther war völlig verdunstet) wurde das krystallinische Produkt aus Eisessigsäure umkrystallisiert. Beim Erkalten fielen Jodobenzolkrystalle in Form feiner Härchen aus. Explosionspunkt 225°. Ausbeute 1,1 g oder 34% der Theorie. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum und der Hinzufügung von Äther fiel als krystallinischer Niederschlag Jodosobenzol-Acetylderivat mit Schmp. 158° aus. Menge 1,5 g.

Oxydation von Jodbenzol mit Peressigsäure in Gegenwart von Bicarbonat

In die Reaktion kommen 6 g Jodbenzol, 12 g Natriumbicarbonat und 5 ccm Wasser, wozu 10 ccm 50prozent. Peressigsäure vorsichtig hinzugefügt werden. Nach 20 Stunden wird Wasser zwecks Lösung des kohlensauren Natriums hinzugegeben und die nachbleibende, von Jodbenzol durchtränkte krystallinische Masse auf eine poröse Platte aufgetragen. Ergebnis 3 g eines krystallinischen Produktes. Bei der Umkrystallisierung aus Eisessigsäure, Ausbeute 0,6 g Jodobenzol mit Explosionspunkt 225°.

Darstellung des Jodosobenzol-Benzoylderivates

Zur Verwendung kamen 1,1 g Jodosobenzol mit Explosionspunkt 211° und 1,2 g in 20 ccm Trockenäther gelöste Benzoesäure. Die Lösung wurde in Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage war das Jodosobenzol verschwunden und ein krystallinischer Niederschlag fiel in Gestalt feiner Nadeln aus. Schmp. 156—158°. Menge 2,15 g. Nach der Umkrystallisierung aus Benzol fielen rhombenförmige Krystalle mit Schmp. 159—160° aus. Die weitere Umkrystallisierung ließ den Schmelzpunkt unverändert.

0,2049 g Subst.: 0,1080 g AgJ.

$C_{21}H_{13}O_4J$ Ber. J 28,46 Gef. J 28,49

Oxydation von Jodbenzol mit Perbenzoesäure in Gegenwart von Benzoesäure

Gebraucht wurden 2 g Jodbenzol und 3,7 g Perbenzoesäure in 50 ccm Äther. Die Perbenzoesäureätherlösung war mit 10 g Benzoesäure gesättigt. Bei der Zugabe von Jodbenzol war keine Wärmeentwicklung festzustellen. Am nächsten Tage fielen aus der Lösung Krystalle in Form von Nadelkonkretionen aus. Nach der Absaugung und Waschung mit Trockenäther ergaben sich 1,2 g mit Schmp. 152—154°. Nach der Umkrystallisierung aus Benzol waren das Resultat charakteristische rhombenförmige Jodosobenzol-Benzoylderivatkrystalle mit Schmp. 159—160°. Aus dem Filtrat fielen nach 2 Tagen weitere 0,7 g Benzoylderivat aus. Gesamtertrag 1,9 g oder 67,2% der Theorie.

Einwirkung der Benzoesäure auf das Jodosobenzol-Acetylderivat

In Verwendung kamen 1 g Jodosobenzol-Acetat mit Schmp. 160,5° und 2 g in einer kleinen Äthermenge gelöste Benzoesäure. Am nächsten Tage hatte sich der Charakter des krystallinischen Niederschlages etwas verändert. Nach 2 Tagen wurde der Niederschlag abfiltriert. Es ergaben sich 0,95 g eines krystallinischen Produktes mit Schmp. 150—152°. Mischprobe mit Jodosobenzol-Benzoylderivat gibt 150—153°, mit Acetylderivat 110—115°. Im Filtrat Essigsäuregeruch. Die Krystalle hatten nach der Umkrystallisierung aus Benzol Schmp. 159—160°.

Oxydation von Jodxylol 1:3:4 mit Peressigsäure

Zur Benutzung kamen 2,3 g Jodxylol und 4 ccm 50% Peressigsäure. Die Oxydationsreaktion beginnt nach einiger Zeit und die Temperatur steigt langsam von 12° auf 33°. Einige Stunden nach der Hinzufügung einer kleinen Äthermenge begann die Krystallisation. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther ergaben sich 2,1 g Krystalle mit Schmelzpunkt 131—132°.[1]) Nachdem zum Filtrat (nach Entfernung

[1]) C. Willgerodt u. V. A. Howells, Ber. **33**, 844 (1900) gaben den Schmelzpunkt mit 128° an.

des Äthers) Wasser hinzugetan war, fielen am nächsten Tage noch 1,2 g Krystalle mit Schmp. 129,5—130,5° aus. Insgesamt ergaben sich 3,3 g Jodosoxylol-Acetylderivat oder 94% der Theorie.

Oxydation von Dibenzylsulfid mit einer Molekel Peressigsäure

In die Reaktion kamen 3,36 g Dibenzylsulfid mit Schmelzpunkt 49—50°[1]), die in 100 ccm Trockenäther gelöst wurden; zur Lösung kamen vorsichtig hinzu 2,6 ccm einer Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 1,40 g; nach der Theorie für die Oxydation 1,37 g erforderlich). Die Reaktion verläuft stürmisch und die Temperatur steigt von + 2° bis zum Sieden des Äthers an. Augenblicklich fällt ein krystallinischer Niederschlag von Dibenzylsulfidoxyd aus. Eine halbe Stunde später sind 0,01 g Peressigsäure nachgeblieben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ergebnis 3 g Sulfoxyd mit Schmp. 135°. Bei der Entfernung des Äthers aus dem Filtrat fielen weitere 0,57 g Krystalle mit Schmp. 132—134° aus. Insgesamt wurden an Sulfoxyd 3,57 g oder 98,9% der Theorie erhalten.

Beim Umkrystallisieren des Sulfoxyds aus einer geringen Menge Essigsäure blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Oxydation von Dibenzylsulfid mit zwei Molekeln Peressigsäure

Zur Verwendung kamen 1,5 g Sulfid, 40 ccm Trockenäther und 3,0 ccm mit 10 ccm Trockenäther verdünnte Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 1,658 g).

Die Reaktion verläuft unter starker Wärmeentwicklung. Anfangs wurden kleine Sulfoxydkrystalle ausgeschieden, die sich darauf augensichtlich in große Dibenzylsulfonkrystalle verwandeln. Am Tage darauf wurden die Krystalle abgesaugt und in Äther gewaschen. Es ergaben sich 1,68 g Sulfon mit Schmp. 153° oder 98,2% der Theorie. Bei der Oxydierung des Dibenzylsulfoxyds mit Peressigsäure ergab sich ebenfalls Dibenzylsulfon in einer Menge von 97% der Theorie. Levin

[1]) Märcker, Ann. Chem. 136, 89.

erhielt bei der Oxydierung des Dibenzylsulfoxyds mit Perbenzoesäure nur 80% Sulfon.

Oxydation von Diphenylselenid mit Peressigsäure

Diphenylselenid wurde dargestellt durch Einwirkung von Selen auf Diphenylsulfon und hatte den Sdp. 303°.[1])

In die Reaktion kamen 3,7 g Diphenylselenid, 4,8 ccm Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 2,0 g) und 55 ccm Trockenäther.

Bei der Hinzufügung der Peressigsäure fand Wärmeentwicklung bis zum Sieden des Äthers statt. Die Zugabe einer zweiten Persäuremolekel brachte keine Wärmeentwicklung mit sich. 2 Stunden darauf fielen charakteristische große Krystalle in Form von Prismen oder prismatischen Plättchen aus. Einige Krystalle erreichten 2 cm Länge und 0,5 bis 0,7 cm Breite. Am nächsten Tage waren 0,97 g Peressigsäure nachgeblieben. Im weiteren Verlauf blieb diese Menge unverändert. Die Krystalle wurden abgeschieden. Es ergaben sich 2,4 g mit Schmp. 82—83°. Zum Filtrat wurde Wasser gefügt und der Äther unter Erhitzung entfernt. Das ausgefallene schwere Öl begann sehr bald zu krystallisieren. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator ergaben sich 1,85 g Krystalle mit Schmp. 69—72°. Beim Umkrystallisieren aus Trockenäther fielen wohlgeformte Krystalle in Gestalt rhombischer Prismen aus. Ausbeute 1,7 g mit Schmp. 74—75° (das Diphenylselenoxydhydrat $(C_6H_5)_2Se(OH)_2$ besitzt Schmelzpunkt 75°.[2])

Ausbeute an Oxydhydrat 43,6% der Theorie.

Die Krystalle mit Schmp. 82—83° erwiesen sich als Diphenylselenoxyd-Monoacetat $(C_6H_5)_2Se(OCOCH_3)(OH)$. Ausbeute 49,0% der Theorie.

Analyse der Substanz mit Schmp. 82—83°.

Einwage 0,2006 g: Se 0,0512 g.

$C_{14}H_{14}SeO_3$ Ber. Se 25,61 Gef. Se 25,32

Die Substanz mit Schmp. 82—83° wurde mit Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure verseift. Die Einwage der Sub-

[1]) Krafft u. Vorster, Ber. 26, 2817 (1893).
[2]) Krafft u. Vorster, Ber. 26, 2820 (1893).

stanz kam in ein Destillierkölbchen, dazu wurden gefügt etwa 50—80 ccm Wasser und 8—10 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die bei der Verseifung sich entwickelnde Essigsäure wurde in eine titrierte Menge Alkali abdestilliert, das überschüssige Alkali mit Salzsäure titriert.

Einwage I. 0,3152 g, II. 0,3172 g KOH (T = 0,005078). — Verbraucht I. 10,3 ccm, II. 10,5 ccm.

$C_{14}H_{14}SeO_3$ berechnet pro 1 Mol. CH_3COOH. I. 0,05025 g KOH.
Gef. 0,05230 g KOH oder 1,04 Mol.
II. 0,05060 g KOH
Gef. 0,05352 g KOH oder 1,06 Mol.

In einem anderen Versuche mit Wasserzusatz nach der Entfernung des Äthers ergaben sich 64,1% der Theorie an Selenoxyd-Acetylderivat.

Ähnliche Resultate wurden auch bei der Oxydation von Diphenylselenid mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung erzielt. Die Ausbeute an Acetylderivat ist in diesem Falle etwas geringer infolgedessen, daß das Acetylderivat sich in Essigsäure gut löst.

Oxydation von Diphenylselenid mit Perbenzoesäure

Zur Verwendung kamen 0,9 g Diphenylselenid und 1,16 g Perbenzoesäure[1]) in 30 ccm Trockenäther. Bei der Oxydationsreaktion stieg die Temperatur 12° auf 22°. Am Tage darauf fielen rhombische Krystalle aus. Ertrag 0,7 g Krystalle mit Schmp. 150—152°. Das Filtrat ergab noch weitere 0,1 g rhombische Krystalle, nachdem der Äther entfernt, der Rest mit Trockenxylol extrahiert und die Xylollösung mit einer Ätzkalilösung aufgearbeitet worden war.

Nach der Umkrystallisierung des Produktes mit Schmelzpunkt 150—152° aus absolutem Alkohol ergaben sich rhombische Krystalle mit Schmp. 154—155°. (Das Diphenylselenon hat den Schmp. 155°).[2]) Ausbeute an Diphenylselenon 67,3% der Theorie.

---

[1]) Levy u. Lagrave, Chem. Zentralbl. 1926 I, 1977.
[2]) Krafft u. Lyons, Ber. 29, 425 (1896).

Oxydation von Diphenylselenid mit 90% Peressigsäure

In Gebrauch wurden genommen 1,2 g Selenid, 3 ccm Trockenäther und 1,5 g 90% Peressigsäure. Die Reaktion verläuft stürmisch fast bis zum Ende des Eintropfens der Peressigsäure. Am nächsten Tage fielen charakteristische rhombische Diphenylselenonkrystalle (0,5 g) mit Schmp. 143—145° aus. Nach zwei Umkrystallisationen aus absolutem Alkohol ergaben sich Krystalle mit Schmp. 154—155°. Die Mutterlaugen gaben nach Ausscheidung der Selenonkrystalle und nach Hinzufügung von Wasser noch 0,3 g unreines Diphenylselenon.

Ausbeute an Diphenylselenon etwa 60% der Theorie.

Oxydation von Triphenylphosphin mit Peressigsäure

Zur Reaktion wurden genommen 2,62 g Triphenylphosphin, in 30 ccm Trockenäther gelöst, und 1,3 ccm mit 10 ccm Trockenäther verdünnte Peressigsäure in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 0,718 g). Bei der Hinzugabe der Persäure erfolgt heftige Reaktion unter Aufwallen des Äthers. Nach Entfernung des Äthers keine Krystallisation. Bei Hinzufügung von Wasser fiel ein Öl aus, das beim Erkalten rasch krystallisierte. Ausbeute an Triphenylphosphinoxyd 2,7 g oder 93,8% der Theorie. Schmelzpunkt nach der Umkrystallisation aus wäßrigem Alkohol 154,5°.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, Herrn Professor A. E. Arbusow an dieser Stelle für seine entgegenkommende Aufmerksamkeit bezüglich der vorliegenden Arbeit verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die einschlägige Arbeit ist aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U.S.S.R. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

Nachdem vorliegende Mitteilung an die Schriftleitung dieses Journals abgesandt worden war, erhielt ich ein Schreiben von Herrn Prof. J. Böeseken [1]), datiert vom 27. Juni c., worin er mir liebenswürdigst mitteilt, daß er nach Kenntnisnahme von

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **131**, 285 (1931).

unserem, in dies. Journ. **127**, 1 u. 92 bekanntgegebenen Versuchen eigene ergänzende Untersuchungen angestellt habe, welche zu Resultaten geführt hätten, „die mit Ihrer (B. Arbusow) Auffassung in Einklang sind."

Im selben Schreiben teilt mir Herr Prof. Böeseken mit, daß er die Oxydationsreaktion mit Perbenzoesäure und Peressigsäure unter den verschiedensten Bedingungen sowohl an Verbindungen mit Kohlenstoff-Doppeltbindung als auch an aromatischen Jododerivaten studiert habe, und kommt zum bestimmten Ergebnis, das er in folgenden Worten kurz zum Ausdruck bringt: es besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Oxydationsmitteln.

Letzten Endes kann ich auch meine tiefe Befriedigung darüber äußern, daß es zu einer einhelligen Anschauung über den Vorgang der Oxydation mit organischen Persäuren gekommen ist.

B. A. Arbusow.

Mitteilung aus dem Organisch-Technischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Die Anthrachinonsulfosäuren

Von **H. E. Fierz-David**

(Eingegangen am 20. August 1931)

Die Art und Weise, in der K. Lauer[1]) Ergebnisse von Arbeiten auslegt, die vor einer Reihe von Jahren in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, zeigt, daß offensichtlich Mißverständnisse vorliegen. Deshalb möchte ich, ohne im übrigen auf die Untersuchungen von K. Lauer näher einzugehen, Folgendes feststellen:

Auf die Tatsache, daß bei der Herstellung von Silbersalz neben den 2,6- und 2,7-Disulfosäuren auch die 1,6- und 1,7-Isomeren auftreten, hat schon A. Krebser[2]) hingewiesen.

Wir haben nie behauptet, daß man die β,β-Dichloranthrachinone aus den entsprechenden Disulfosäuren mit Chlorat und Salzsäure nicht darstellen kann, sondern wir haben angegeben[3]), daß die Umsetzung unter den Bedingungen, wie sie durch die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.[4]) und F. Ullmann[5]) für die α-Sulfosäuren und die β-Monosulfosäure veröffentlicht wurden, beim 2,6-Derivat nur in geringem Maße, nämlich zu etwa 11%, und beim 2,7-Derivat kaum in Spuren erfolgt. Ein allgemeines Hilfsmittel zur Verbesserung der Ausbeute bei dieser Reaktion besteht naheliegenderweise in der Verdünnung; es erweist sich bei den α,α- und α,β-Disulfosäuren von Nutzen. Bei den β,β-Isomeren ist jedoch zur Erzwingung eines quantitativen Umsatzes eine derartige Verdünnung — mit entsprechendem Chlorat- und Salzsäureüberschuß — notwendig, daß das Verfahren jedes technische Interesse verliert.

---

[1]) Dies. Journ. (2) **130**, 185—254 (1931).
[2]) Diss. E.T.H. Zürich 1925, S. 9.
[3]) W. Anderau, Diss. E.T.H. Zürich 1925, S. 35 u. 53.
[4]) DRP. 205195; Friedländer, **9**, 673.
[5]) Ann. Chem. **381**, 2 (1911).

Wir haben nirgends behauptet, daß bei der α-Monosulfierung die Ausbeute des K-Salzes 95% des umgesetzten Anthrachinons beträgt. Wir haben, wie in unseren Mitteilungen angegeben[1]), bei einem Umsatz von 71% pro Mol angesetztes Anthrachinon zwei Fraktionen K-Salz von zusammen 201 g erhalten, was einer Ausbeute von 86,7% entspricht. Wollte man die von uns noch in der Mutterlauge vermuteten 20 g K-Salz dazu rechnen, so würde sich ergeben, daß 95% des umgesetzten Anthrachinons in α-Säure übergeführt sind, was nicht gleichbedeutend ist mit der Ausbeute. Ob nun die Löslichkeit des α-Salzes in der Mutterlauge geringer ist als in Wasser, spielt in diesem Fall gar keine Rolle, weil wir den in der Mutterlauge gelösten Anteil nicht als K-Salz in Rechnung gestellt, sondern als Verlust bzw. als Anteil an der Disulfierung betrachtet haben. Zudem haben wir ja angegeben, daß schon die 2. Fraktion durch Disulfonate verunreinigt ist.

Alle derartigen Versuche haben nur einen Zweck, wenn man sie im Hinblick auf die Verhältnisse im großen anstellt. Man kann einen Versuch der Technik aber nie genau auf Laboratoriumsverhältnisse übertragen. Darum besagen auch noch so genaue Zahlen nichts. Um zuverlässige Durchschnittswerte für die Mengen der Restsäuren zu erhalten, müßte man die Mutterlaugen vieler Ansätze zusammen aufarbeiten. Aber selbst diese Werte würden sich nicht mit jenen decken, die sich bei der Aufarbeitung einer Charge des Großbetriebes ergäben. Unser Ziel war deshalb nicht in erster Linie, die Mengenverhältnisse der Restsäuren zu bestimmen, sondern wir wollten die Hauptprodukte charakterisieren und erfahren, in welcher Ausbeute sie in genügend reinem Zustand im besten Fall zu erhalten sind.

Was schließlich die Wirkungsweise des Quecksilbers bei der α-Sulfierung anbetrifft, so trägt leider auch K. Lauer nichts zur Klärung der Sachlage bei. Die Frage, ob Kernmerkurierung des Anthrachinons oder eine Molekülverbindung zwischen Anthrachinon und Quecksilbersalz vorliegt, bleibt deshalb so lange offen, bis es gelingt, die eine oder andere Verbindung darzustellen. Bis dahin ist alles Für und Wider ein Streit um Worte.

[1]) Diss. W. Anderau, E.T.H. Zürich 1925, S. 44.

Die Anthrachinonsulfosäuren

Von **K. Lauer**

(Eingegangen am 7. September 1931)

Auf die vorstehenden Ausführungen von H. E. Fierz-David erwidere ich folgendes:

An den sachlichen Angaben meiner Arbeit ändern sie nichts. Die Tatsache, daß bei der Herstellung von Silbersalz auch α–β-Disulfosäuren entstehen, ist wohl in der Dissertation Krebser im allgemeinen Teil erwähnt, in der Dissertation Anderau aber, die sich auf die β-Monosulfierung bezieht, in der von mir angegebenen Weise.

Die Frage der Darstellung der Dichloranthrachinone aus den β–β-Disulfosäuren ist dahin gelöst, daß sie nach den Angaben des DRP. 205195 mit der von mir angegebenen Ausbeute gelingt.

Ich stehe nicht an, festzustellen, daß die Ausbeute an α-Monosulfosäure von Fierz-David[1]) nur mit 63% des Ansatzes angegeben wurde. Gleichzeitig muß ich aber darauf hinweisen, daß Anderau in seiner Dissertation[2]) an der gleichen Stelle von weiteren, in der Mutterlauge vermuteten 20 g α-Salz spricht, die er aus der Löslichkeit in Wasser errechnet. Außerdem halte ich aber auch die Ausbeute von 86,7% für unerreichbar, da sie nur durch einen Gehalt von etwa 10% an Disulfonaten zu erklären ist. Man wird nicht behaupten können, daß ein solches α-Salz noch genügend rein auch für technische Zwecke ist.

Die Bedeutung von Laboratoriumsversuchen für die Großansätze der Technik steht wohl außer Frage. Auf Einzelheiten in diesem Falle einzugehen, will ich vermeiden. Jedenfalls aber steht fest, daß zwar die Ausbeuten beim Laboratoriumsversuch und Großansatz verschieden sein können, nicht aber die Verhältnisse der in beiden Fällen entstehenden Produkte.

Zur Klärung der Wirkungsweise des Quecksilbers glaube ich doch einige interessante Beiträge geliefert zu haben, welche die Bildung metallorganischer Verbindungen beweisen, die Entstehung einer Molekülverbindung unwahrscheinlich machen. Die Bindung des Quecksilbers im Rückanthrachinon, die Verhältnisse bei der Weiterverwendung dieses Rückchinons, die Erscheinungen beim längeren Behandeln von Anthrachinon mit Quecksilber und Schwefelsäure lassen gewisse Schlüsse auf die Wirkungsweise ziehen.

[1]) Helv. **10**, 216 (1927).
[2]) Diss. W. Anderau, E.T.H. Zürich 1925, S. 44.

Berichtigung

zu der Arbeit von Ludmila Leder

„Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure"

(Eingegangen am 29. Juli 1931)

Herr Geheimrat v. Auwers machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß bei der Berechnung der Werte für die Molekularrefraktion und -dispersion des sym. Dichlormaleinsäuredichlorids[1]) versehentlich nur die gewöhnlichen Atomrefraktionswerte für Chlor in Anwendung gebracht worden sind. Berücksichtigt man bei der Berechnung, daß für zwei der Chloratome die etwas höheren Werte für die Atomrefraktion des „Chlors in Säurechloriden" in Anwendung gebracht werden müssen, so ergeben sich die folgenden korrigierten Werte:

$$MR_C = 40{,}20, \quad MR_F = 41{,}01.$$

Die Exaltationen der Dispersionen $\Sigma_F - \Sigma_C$ der gemessenen Präparate des sym. Chlorids sind dann folgende:

Präparat 1 Jahr alt:	+ 16,31 %
„ 42 Tage „	+ 20,24 „
„ 105 „ „	+ 22,20 „
„ 3 „ „	+ 23,31 „

Die in der Arbeit gezogenen theoretischen Schlüsse werden durch die etwas abgeänderten Werte in keiner Weise berührt.

[1]) Dies. Journ. (2) **130**, 282 (1931).

Berichtigung

Bd. 130, S. 346, Zeile 4 von oben muß es heißen **259°** statt 295°.